

УДК 621.315.592

В.Б. Залесский, Ф.В. Курдесов, В.І. Ковалевський,
Т.Р. Леонова, О.В. Єрмаков, В.Ф. Гременок¹, Е.П. Зарецька¹
**Синтез CuInSe_2 світлопоглинаючих шарів
у квазізамкнутій системі в потоці інертного газу**

*Інститут електроніки НАН Білорусі
Республіка Білорусь, 220090 Мінськ, Логойський тракт, 22.
E-mail: kurdesau@inel.bas-net.by*

*¹Інститут фізики твердого тіла і напівпровідників НАН Білорусі
Республіка Білорусь, 220072 Мінськ, вул. П. Бровки, 17.
E-mail: gremenok@iftp.bas-net.by*

Потрійні халькопіритні сполуки міді виду CuInSe_2 являють собою перспективний матеріал для створення світлопоглинаючих шарів тонкоплівкових сонячних елементів.

У даній роботі описується метод синтезу диселенідів міді й індію селенізацією Cu-In плівок у парах селену у квазізамкнутій системі з протіканням інертного газу. Наводяться дані про питомий і поверхневий опір, хімічний склад, кристалічну структуру і фазовий склад, мікрофотографії поверхні і поперечного сколу для металевих плівок і полікристалічних халькопіритних плівок, одержуваних після їх селенізації даним методом.

Ключові слова: CuInSe_2 , халькопірит, тонкі плівки, селенізація, квазізамкнута система.

Стаття постуила до редакції 14.15.2001; прийнята до друку 23.01.2002.

I. Вступ

В даній час повсюдно зростає інтерес до використання в промислових цілях сонячної енергії. У цьому зв'язку ведуться інтенсивні розробки в області створення прямих напівпровідникових перетворювачів сонячне світло – електрика (сонячних елементів). Сонячний елемент традиційно складається з підкладки, тильного контакту, поглинаючого шару, буферного шару, прозорого провідного оксиду, верхньої контактної сітки і захисного антивідбиваючого покриття. Як поглинач у даній час використовуються як кристалічні напівпровідники (Si , GaAs і т.д.), так і тонкі полікристалічні й аморфні плівки. Одним з таких тонкоплівкових світлопоглинаючих

матеріалів є полікристалічний CuInSe_2 .

CuInSe_2 має заборонену зону в 1,1 eV із прямими зонними переходами, що забезпечує хороше поглинання сонячного спектра, високим коефіцієнтом поглинання $(1-5) \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ і стабільністю характеристик навіть при впливі іонізуючих випромінювань [1].

Ключовою проблемою у виробництві сонячних елементів на основі CuInSe_2 є розробка способу синтезу поглинаючого шару диселеніду міді й індію з прийнятними технічними характеристик-ками, придатного для промислового впровадження. У даній час максимальну ефективність перетворення світла (до 16,2 %) [2] мають

сонячні елементи з CuInSe_2 поглинаючим шаром, одержуваним випаруванням складених елементів з'єднання, площа яких складає близько 1 см^2 .

Однак випарування є досить складним технологічним процесом і не може забезпечити рівномірного хімічного складу на плівках великої площі. Тому інтенсивно розробляються альтернативні методики синтезу CuInSe_2 , особливо селенізація металевих плівок у парах селену або селеновмісних газах (H_2Se). Дотепер усі методики селенізації металевих плівок у парах селену здійснювалися при зниженому атмосферному тиску [3,4] на вакуумних установках, що значною мірою підвищувало собівартість процесу і збільшувало його тривалість за рахунок необхідності відкачки і герметизації системи. Селенізація в H_2Se принципово можлива і при атмосферному тиску [5], однак, тому що селеноводень є сильно токсичним газом, то потрібна повна герметизація газового тракту, по складності порівнянна з вакуумуванням системи [6].

Нами була розроблена нова методика синтезу CuInSe_2 світлопоглинаючих шарів шляхом селенізації металевих плівок Cu-In у квазізамкнутій системі з інертним безвакуумним середовищем, що не тільки дозволило спростити технологію процесу, але і знизити витрату селену.

II. Одержання халькопіритних плівок

Для проведення селенізації були використані Cu-In металеві плівки, термічно і іонно-плазменно напилені на боросилікатному склі з підшаром молібдену. Підкладки попередньо очищалися кип'ятінням у перекисно-аміачному середовищі.

Нанесення молібдену на скляні підкладки здійснювалося на установці іонно-плазмового напилювання УРМ 3.279.014 у середовищі аргону при тиску 10^{-3} мм. рт. ст. Швидкість напилювання складала $0,01$ мкм/хв при відстані від мішені до підкладки 50 мм. Отримані плівки мали товщину близько $0,5$ мкм.

Термічне напилювання Cu-In здійсню-

валося на вакуумній установці УВН-71П-3 при тиску $5 \cdot 10^{-6}$ мм. рт. ст. Термічний випар наважок Cu і In чистоти $99,999\%$, поміщених в одному випарнику, проводилося на скляну підкладку з підшаром молібдену, що витримується при температурі 1000°C . Швидкість термічного напилювання становила $0,4$ мкм/хв. Для одержання плівок різного елементного складу співвідношення наважок Cu і In варіювалося в широких межах. Отримані Cu-In плівки мали товщину близько $1,0$ мкм.

Селенізація Cu-In металевих плівок здійснювалася в трьохзонній дифузійній печі СДО 125/3-15 з реактором у виді кварцової труби діаметром 100 мм і довжиною 2000 мм. Для створення інертної атмосфери через реактор дифузійної печі продувався азот. Для створення надлишкового парціального тиску пари селену був використаний підкладкотримач спеціальної форми, що дозволяє створювати квазізамкнуту систему "підкладка+Se" на час технологічного процесу. Селенізація здійснювалася за рахунок двоетапного нагрівання підкладок і селену до температур $200-2500^\circ\text{C}$ і $350-4500^\circ\text{C}$ і витримці при цих температурах протягом відповідно $5-15$ і $30-60$ хвилин з наступним охолодженням до кімнатної температури.

За даною схемою були виконані кілька експериментів при різних режимах технологічного процесу і різному елементному складі селенізованих металевих плівок. У ході експериментів були отримані зразки CuInSe_2 тонкоплівкових полікристалічних напівпровідників.

Хімічний і фазовий склад, кристалічна структура, морфологія поверхні і розподіл елементів по товщині плівок до і після селенізації досліджувалися за допомогою рентгенівського фазового аналізу, EDAX вимірів, оже-електронної спектроскопії і скануючого електронного мікроскопа.

Вимірювання питомого і поверхневого опору проводилися на стандартному вимірювальному комплексі 13МП-0,5-001. На кожному зразку проводилася серія з 10 вимірів, на підставі яких обчислювалися середні значення і відхилення величин.

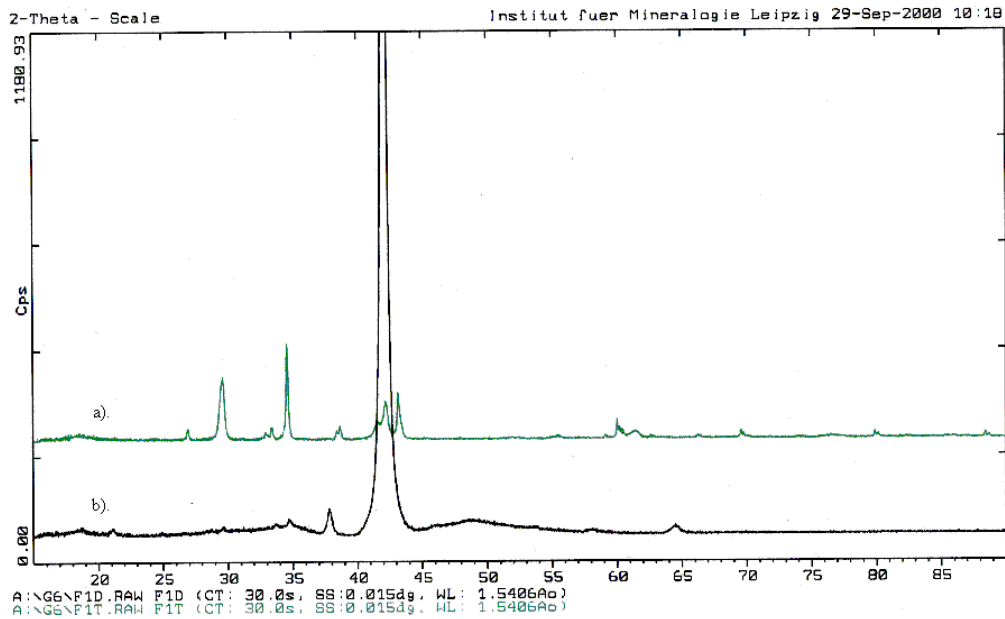


Рис. 1. Рентгенограми Cu-In металевих плівок, нанесених термічним (а) і іонно-плазмовим (б) напилюванням.

III. Результати експериментів

Результати рентгенівських досліджень металевих плівок, нанесених на підкладки з боросилкатного скла термічним напилюванням і халькопїритної сполуки, яка утворюється після їх селенізації, представлені на рис. 1-2. Вихідні металеві плівки, характеризуються наявністю складної фазової структури, у якій присутні фази бінарних металевих сполук міді й індію: $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ (JCPDS 41-0883), $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ (JCPDS 26-0523), $\text{Cu}_9\text{In}_{14}$ (JCPDS 41-0883) і чистого індію з перевагою дифракційних піків на кутах $2\Theta = 29,601; 34,568; 42,175; 43,158$, міжплощинні відстані й інтенсивності яких складають відповідно $d = 3,0154; 2,5927; 42,175; 43,158$ і $\text{Int} = 81,7; 100; 49,46; 55,44$ (рис. 1, а). Для порівняння на рис. 1, б представлені дані рентгенівських досліджень Cu-In плівки, отриманої іонноплазмовим напилюванням, що є практично однофазною з перевагою фази $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ (JCPDS 41-0883), дифракційний пік якої спостерігається під кутом $2\Theta = 42,175^\circ$. Після селенізації металевих плівок за пропонованою методикою, утворюються полікристалічні халькопїритні CuInSe_2 плівки (JCPDS 81-1936) з переважною орієнтацією в площині 112 (рис. 2).

На рис. 3 представлений розподіл елементів Cu, In по товщині вихідних металевих плівок і розподіл елементів Cu, In і Se для сполуки, що утворюється після селенізації. Дослідження вироблялися на електронному скануючому оже-спектрометрі РНІ-660 шляхом іонного розпилення шарів досліджуваного об'єкта з періодичною реєстрацією оже-електронів при локальності вимірів у 0,3-3,0 нм. Оптимальна швидкість розпилення складає 60 нм/хв. Дані на рис. 3 дозволяють оцінити загальний характер розподілу складених елементів по глибині плівки, а також визначити наявність і концентрацію кисню в отриманих зразках, що особливо важливо для безвакуумних систем. З рис. 3 видно, що вихідні Cu-In плівки характеризуються нерівномірним розподілом елементів по глибині (рис. 3 а, 3 б) при наявності біля поверхневої області з підвищеною концентрацією індію і кисню і декількох локальних областей з надлишком того чи іншого елемента, що, мабуть, обумовлено процесами, що протікають при конденсації пар на підкладці в процесі напилювання. Отримані після селенізації плівки мають відносно рівномірний по товщині елементний склад при наявності на поверхні невеликої кількості кисню (очевидно, у складі оксидів) (рис. 3 в) і плавну границю переходу між CuInSe_2 і Mo (для Mo/CuInSe_2 структур),

що обумовлено взаємною дифузією металів у процесі селенізації (рис. 3 г). При неповній селенізації в центральних шарах з'єднання спостерігається надлишок міді, що плавно зменшується в міру руху до

граничної поверхні (рис. 3 д).

На рис. 4. представлено мікрофотографії поверхні Cu-In плівок і CuInSe_2 плівок різного елементного складу, отриманих після селенізації, зняті за допомогою

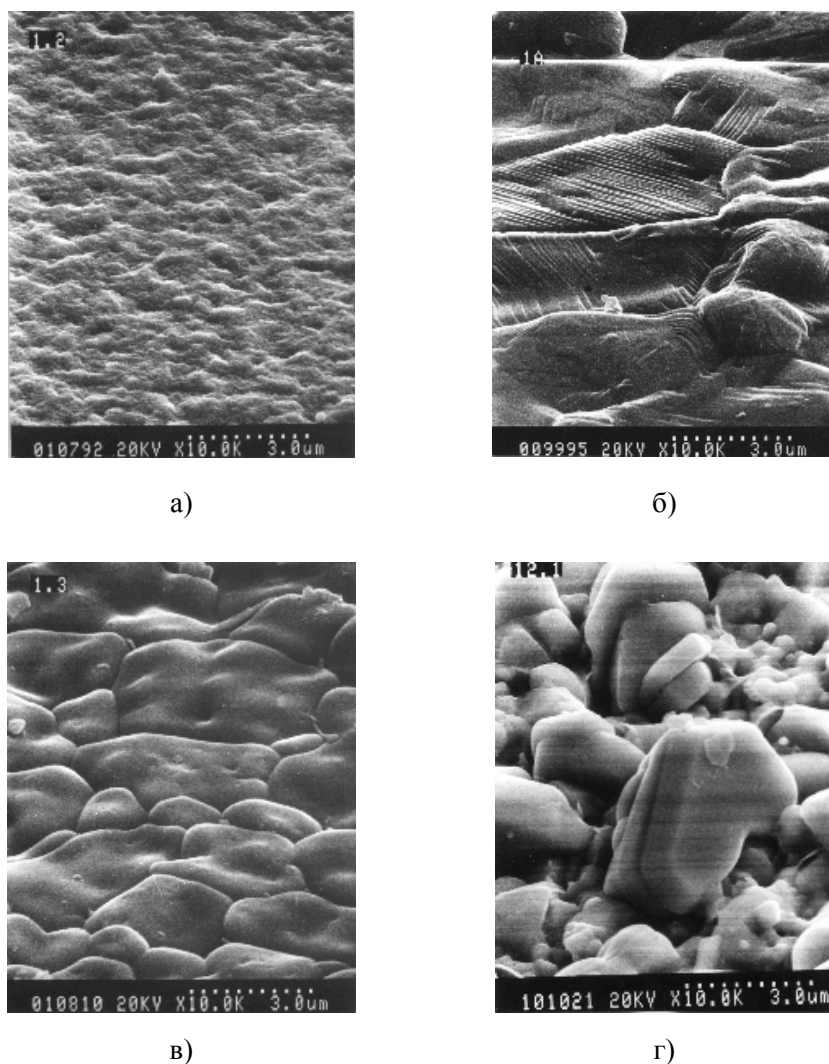


Рис. 4. Морфологія поверхні металевих плівок Cu-In (а) і плівок CuInSe₂ різного елементного складу (б, в, г), отриманих після селенізації: б) Cu/In=0,903, в) Cu/In=0,844 г) Cu/In=1,967.

скануючого електронного мікроскопа. Для вихідних металевих плівок, отриманих термічним напилюванням, характерна наявність неоднорідностей з розмірами до 1 мкм, хаотично розподілених по всій плівці (рис. 4 а). За рахунок наявності цих неоднорідностей плівка має нерівну зернисту структуру. Після селенізації металевих плівок (у випадку Cu/In \approx 1) утвориться досить щільна полікристалічна структура з великими кристалітами до 1-5 мкм і відносно гладкими поверхнями на границях зерен (рис. 4 б, 4 в). Для плівок, збагачених міддю, характерна наявність на поверхні великих кристалітів правильної форми, що відповідають фазам сполуки Cu_xSe, що значною мірою порушує відносно рівну структуру поверхні (рис. 4 г).

Електронні фотографії поперечного сколу вихідних Cu-In плівок і CuInSe₂ плівок представлені на рис. 5. Вихідні металеві плівки мають суцільний поперечний відкол з рівною поверхнею (рис. 5 а). Одержувані полікристалічні халькопіритні тонкі плівки (у випадку Cu/In \approx 1) мають практично однорідну полікристалічну структуру з яскраво вираженими кристалітами, розміри яких майже збігаються з товщиною плівки (рис. 5 б). Дефектів поверхні і внутрішньої структури (розриви, сторонні утворення) на одержуваних металевим і халькопіритних плівках не спостерігається. У таблиці 1 представлені дані хімічного складу металевих плівок до і після селенізації, отримані в результаті EDAX досліджень (аналіз енергетичної дисперсії рентгенівських

Хімічний склад і питомий опір плівок CuInSe₂.

№	Cu %	In %	№	Cu %	In %	Se %	ρ, Ом·м	R _s , Ом
3,0	53,945	46,055	1A	25,567	28,314	46,119	0,704	507,597
5,0	43,462	56,538	5,1	19,317	29,486	51,197	0,593	427,979
6,0	51,024	48,967	6,1	23,001	28,221	48,778	0,033	23,801
7,0	57,108	42,892	7,1	28,232	24,95	46,818	0,135	97,464
9,0	0,04	99,96	9,1	0,077	40,2085	59,7145	6,592	4755,2
12,0	72,137	27,863	12,1	33,138	16,842	50,02	0,402	289,9

Таблиця 2

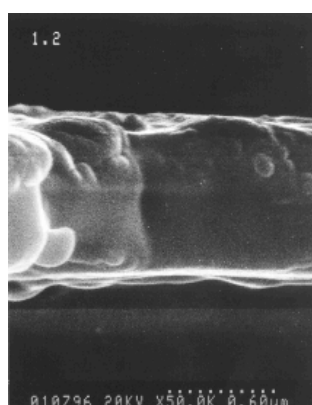
Співвідношення елементів у вихідних металевих плівках у процесі напилювання, до і після селенізації.

№ до/після селенізації	Напилення	Вихідні плівки			Після селенізації	
		Cu/In	Cu, %	In, %	Cu/In	Cu/In
3,0/1A	1,000	53,945	46,055	1,171	0,903	0,856
5,0/5,1	0,818	43,462	56,538	0,769	0,655	1,065
6,0/6,1	1,111	51,024	48,967	1,042	0,815	0,952
7,0/7,1	1,222	57,108	42,892	1,331	1,132	0,880
9,0/9,1	0,000	0,04	99,96	0,000	0,002	1,482
12,0/12,1	2,000	72,137	27,863	2,589	1,968	1,001
3+/3+3	1,222	58,178	41,822	1,391	1,171	0,912
2-/2-0	1,000	50,581	49,419	1,024	0,890	0,925
1,2/1,3	1,000	50,159	49,841	1,006	0,844	0,960

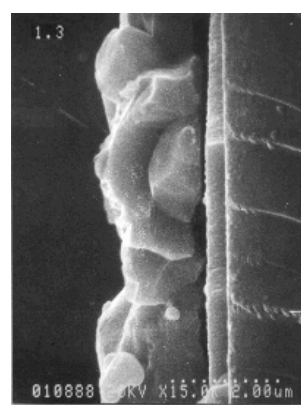
променів). З таблиці 1 видно, що відношення Cu/In у CuInSe₂ плівці задається атомним співвідношенням металів у селенованій металевій плівці. Всі отримані CuInSe₂ плівки збіднені селеном і міддю (у порівнянні з вихідними), що очевидно обумовлено технологічними особливостями селенізації в проточній системі з інертною атмосферою, коли надлишок селену постійно видаляється з реакторної зони.

Зміна концентрації елементів у процесі термічного напилювання і наступної селенізації для вихідних металевих плівок представлені в таблиці 2.

Нерівномірність елементного складу для зразків площею 15×25 мм не перевищує 1 % як для металевих плівок, так і для халькопіритних з'єднань, одержуваних після селенізації. Відхилення по хімічному складі елементів для плівок, нанесених у



а)



б)

Рис. 5. Електронні фотографії поперечного зрізу плівок Cu-In і CuInSe₂.

різних процесах, але з однаковими умовами нанесення, не перевищують 1,5 %, що свідчить про відтворюваність застосовуваних процесів при дотриманні заданих технологічних режимів.

У таблиці 1 поряд з даними хімічного складі представлені значення питомого і поверхневого опору для полікристалічних халькопіритних тонких плівок. Згідно з цими даними величина питомого опору значною мірою визначається хімічним складом зразка, змінюючись від 6,592 Ом·м (In_2Se_3) до 0,033 Ом·м (Cu-збагачена плівка). Настільки великий розкид значень обумовлений наявністю на поверхні Cu і In- збагачених зразків надлишкових фаз Cu_xSe і CuIn_2Se_5 [7]. Для селенідної плівки з майже однаковим співвідношенням металів питомий опір складає близько 1 Ом·м.

IV. Висновки

На основі приведених вище даних можна зробити висновок про застосовність пропонованого методу селенізації для одержання CuInSe_2 плівок з термічно напиленних Cu-In шарів. Одержані після селенізації CuInSe_2 плівки мають полікристалічну структуру халькопірита з рівномірним по товщині хімічним складом. Примітно, що структурні властивості металевих плівок, використовуваних для селенізації, далекі від оптимальних (нерівна поверхня, коливання концентрації елементів по глибині плівки, неоднорідний фазовий склад), од-

нак після селенізації за пропонованою методикою дані особливості металевих плівок не відбиваються на якості халькопіритних плівок.

Хімічний склад, кристалічна структура і величина питомого опору селенідних плівок знаходяться в прямій відповідності з елементним складом вихідних металевих плівок. Можливе одержання як CuInSe_2 плівок з різним співвідношенням Cu/In, так і окремих селенідів міді й індію за рахунок селенізації чистих мідних і індієвих металевих плівок. Після селенізації спостерігається зменшення співвідношення Cu/In в одержуваній халькопіритній плівці в порівнянні з вихідною металевою плівкою.

Незважаючи на проведення селенізації в безвакуумному середовищі, одержувані плівки збагачені киснем тільки в локальній біля поверхневої області, що практично цілком страждає при нанесенні буферного шару (осадження в хімічній ванні) і лицьового контакту.

Подальші дослідження планується проводити в напрямку більш докладного дослідження фізико-технічних процесів, що протікають у проточній системі квазізамкнутого об'єму, з метою вивчення механізму реакції і вибору діючих способів контролю і керування. Планується подальша доробка представленого методу селенізації з метою можливості його промислового використання для виробництва $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ світлопоглинаючих шарів сонячних елементів.

- [1] L.L. Kazmerski. Photovoltaics: A review of cell and module technologies// *Renewable and sustainable energy reviews*, **1**(1-2), pp. 71-170 (1997).
- [2] H.W. Schock. Thin film photovoltaics// *Applied surface science*, **92**, pp.606-616 (1996).
- [3] K.I. Ivanova, N.R. Stratieva, E.B. Tzvetkova, K.D. Kochev. Selenization of evaporated Cu-In alloys for preparation of CuIn_xSe_y thin film // *2-nd world conference and exhibition on photovoltaic solar energy conversion*, Vienna, pp. 519-521 (1998).
- [4] F. Adurodija, J. Song, I. Asia, K. Yoon. Formation of $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ thin film by thermal diffusion of sulfur and selenium vapors into Cu-In alloy within a closed graphite container// *Solar energy materials and solar cells*, **50**, pp. 287-297 (1999).
- [5] S.V. Alberts, J.H. Shön, M.J. Vitcomb, E. Bucher, U. Ruchle, H.W. Schock. Preparation of $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ polycrystalline thin films by two-stage selenization process using $\text{H}_2\text{Se}-\text{Ar}$ gas// *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **31**, pp. 2869-2876 (1998).
- [6] R. Noufi, D.S. Albin, J. Tuttle, M. Contreras, J. Dolan, J. Carapella, A. Duda, A. Tennant. Polycrystalline thin films // *NREL, Annual report, Basic Sciences Branch, section 3*, FY, pp. 19-24. (1990).

- [7] V. Nadenau, D. Braunger, D. Hariskos, M. Kaiser, Ch. Köble, A. Overacker, M. Rückh, R. Shäffler, D. Schmid, T. Walter, S. Zweigart, H.W. Schock. Solar cells based on CuInSe_2 and related compounds: Materials and device properties and processing// *Progress in photovoltaics: research and application*, **3**, pp. 363-382 (1995).

V.B. Zaleski, F.V. Kurdesau, V.I. Kowalewski, T.R. Leonova,
O.V. Ermakov¹, V.F. Gremenok¹, E.P. Zaretskaya¹

Study of Polycrystalline Thin Films Obtained by Selenisation of Cu-In Precursors in a Non-Closed System with Inert Gas Stream

Institute of Electronics NAS Belarusj

Belarusj, 220090 Minsk, Logoyski Trakt, 22, E-mail: kurdesau@inel.bas-net.by

¹*Institute of Solid State and Semiconductors Physics NAS Belarusj*

Belarusj, 220072 Minsk, 17, P. Brovki Str, E-mail: gremenok@iftpt.bas-net.by

Ternary copper chalcopyrite compounds are promising material to produce absorbers layers of thin film solar cells.

A technique for producing CuInSe_2 by selenization of Cu-In film in a non-closed system in the flux of inert gas is described. The data on specific and surface resistance, chemical composition, crystalline structure and phase composition, surface and cross-sectional SEM micrographs for metallic precursors and polycrystalline chalcopyrite film producing by this method are given.